

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-258003

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/10			G 0 2 B 1/10	Z
B 3 2 B 17/10			B 3 2 B 17/10	
C 0 9 D 171/00	PLQ		C 0 9 D 171/00	PLQ

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-66250

(22) 出願日 平成8年(1996)3月22日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 落合 伸介

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 康乗 幸雄

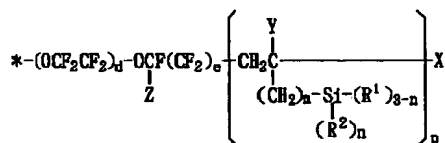
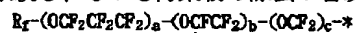
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 防汚性レンズ

(57) 【要約】

【課題】 汚染防止性が高く、その効果が永続し、しかも汚染物の除去が容易であるレンズを提供する。

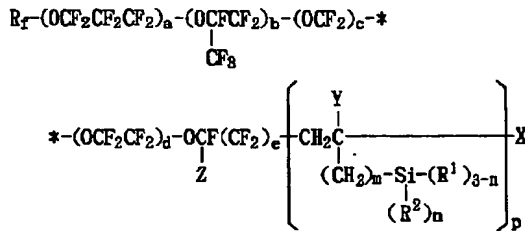
【解決手段】 レンズ表面に、分子量が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であり、下式で示される含フッ素シラン化合物の層を形成したレンズは、汚染防止性が高く、その効果が永続し、しかも汚染物の除去が容易である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レンズ表面に、一般式 化1 で示され、分子量が $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$  の含フッ素シラン化合物の層を形成してなる防汚性レンズ。

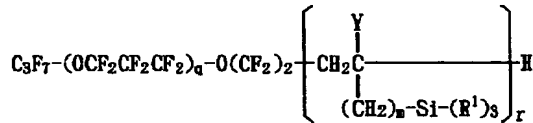
## 【化1】



(式中、 $R_f$  は炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、Xはヨウ素または水素、Yは水素または低級アルキル基、Zはフッ素またはトリフルオロメチル基、 $R^1$  は加水分解可能な基、 $R^2$  は水素または不活性な一価の有機基、a、b、c、dは0～200の整数、eは0または1、mおよびnは0～2の整数、pは1～10の整数を表す。)

【請求項2】 含フッ素シラン化合物が一般式 化2 で示される請求項1記載の防汚性レンズ。

## 【化2】



(式中、Yは水素または低級アルキル基、 $R^1$  は加水分解可能な基、rは1～10の整数を、qは1～50の整数を、mは0～2の整数を表す。)

【請求項3】 レンズ表面と含フッ素シラン化合物層との間にハードコート層および/または無機化合物の層からなる反射防止膜が介在する請求項1記載の防汚性レンズ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカメラ、眼鏡等に用いられるレンズに関する。詳しくは防汚性を付与したレンズに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 眼鏡レンズやカメラ等のレンズには、光の反射を押さえ、光の透過性を高めるために、通常、その表面に反射防止処理が施されている。しかしながら、レンズ特に眼鏡レンズ等では、人が使用するに際し、手垢、指紋、汗、化粧品等の付着があり、反射防止膜を形成させると、その付着による汚れが目立ちやすく、またその汚れがとれにくくなる。

【0003】 そこで、汚れにくく、あるいは汚れを拭き取りやすくするために、反射防止膜の表面に更に防汚層を設ける工夫がなされている。例えば、特開昭62-8

2

0603公報では、反射防止層上に末端にシラノール基を有する有機ポリシロキサンを皮膜した眼鏡レンズが提案されている。更に特開昭61-247743公報では、プラスチック表面にポリフルオロアルキル基を含むモノ及びジシラン化合物およびハロゲン、アルキル、またはアルコキシのシラン化合物とからなる反射防止膜を有する低反射性と防汚性を有する低反射プラスチックが提案されている。

## 【0004】

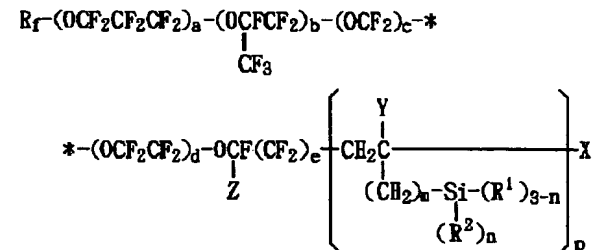
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の提案された物品の耐汚染性は、それなりに効果のあるものの未だ充分ではない。特に、付着した汚染物は拭き取りにくく、また拭き取るときに水や有機溶剤を用いるために、耐汚染性を発現する物質が除かれやすく、耐汚染性の持続性に乏しい。

【0005】 本発明者はかかる事情に鑑み、防汚性に優れたレンズを得るべく鋭意検討した結果、レンズ表面に特定の含フッ素シラン化合物の層を形成することにより、汚染防止性がより高いのみならず、汚染物の除去が容易でしかもその効果が永続することを見出し、本発明に至った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、レンズ表面に一般式 化3 で示され、分子量が $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$  の含フッ素シラン化合物の層を形成してなる防汚性レンズである。

## 【化3】



(式中、 $R_f$  は炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、Xはヨウ素または水素、Yは水素または低級アルキル基、Zはフッ素またはトリフルオロメチル基、 $R^1$  は加水分解可能な基、 $R^2$  は水素または不活性な一価の有機基、a、b、c、dは0～200の整数、eは0または1、mおよびnは0～2の整数、pは1～10の整数を表す。)

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のレンズ基材としては、ガラス、プラスチック等が挙げらる。プラスチックとしては透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、トリアセ

チルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂中には、耐候性改良のための紫外線吸収剤、その他の改質用に酸化防止剤、着色剤、難燃剤等の各種添加剤が含まれていても構わない。

【0008】レンズ基材表面に、直接含フッ素シラン化合物層を設けても良いが、予め該基材表面にハードコート層および/または無機化合物の層からなる反射防止膜を付与しておいても良い。

【0009】ハードコート層を設けることにより基材表面の硬度が増し傷が付きにくくなるのと同時に、表面が平滑になるため、反射防止膜を形成する際にその密着性が向上する。該ハードコート層としてはこの用途に用いられる公知のものでよい。原料は例えば多官能性モノマーを主成分として重合硬化させることにより得られる硬化膜を挙げることができる。具体的にはウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート等のアクリロイル基、メタクリロイル基を2つ以上含んだ多官能重合性化合物を紫外線、電子線等の活性化エネルギー線によって重合硬化させた層；またはシリコン系、メラミン系、エポキシ系の架橋性樹脂原料を熱によって架橋硬化させたものなどを挙げることができる。

【0010】ハードコート層を形成させる方法としては、まず、原料を通常のコーティング作業で用いられる方法で、つまりスピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装等で塗布する。続いて用いた原料に応じた方法により硬化させる。この際被覆しやすくするために、あるいは被覆膜の膜厚を調整するために該原料を種々の溶剤により希釈しても構わない。ハードコート層の原料層を硬化させるには、加熱昇温する熱重合、紫外線や電子線などの活性化エネルギー線の照射による光重合がある。

【0011】ハードコート層の厚さは特に限定されるものではないが、1~20μmが好ましい。1μmより薄くなると上層の反射防止層の影響で光の干渉模様が現れ、外観上好ましくない。また20μmより厚くなると塗膜にひびが入るなど、膜の強度上好ましくない。

【0012】なお、透明基材とハードコート層との密着性を向上させるために、透明基材とハードコート層の間に接着層を設けても構わない。その接着層としてはこの用途に用いられる公知のものでよい。

【0013】反射防止膜はレンズ基材の表面に直接、ま\*

\*たはレンズ基材表面に形成したハードコート層の表面に付与する。反射防止膜は無機酸化物、または無機ハロゲン化物などの無機化合物の単層または多層の薄膜からなる公知のもので良く、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの公知の方法により形成する。

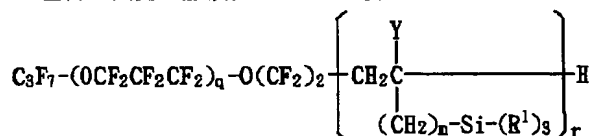
【0014】なお、用いられる無機化合物としては、例えば、酸化イットリウム、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化トリウム、酸化スズ、酸化ランタン、一酸化珪素、酸化インジウム、酸化ネオジウム、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化チタン、酸化ビスマスなどの無機酸化物、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ランタン、フッ化ネオジウム、フッ化セリウム、フッ化鉛等の無機ハロゲン化物、硫化亜鉛、硫化カドミウム、三硫化アンチモン等の硫化物、セレン化亜鉛、テルル化カドミウム、テルル化鉛、珪素、ゲルマニウム、テルルなどを挙げることができる。

【0015】汚染防止性を付与する含フッ素シラン化合物は、前記一般式 化3で示さる。一般式 化3中のR<sup>1</sup>は炭素数1~16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基であるが、好ましくはCF<sub>3</sub>、-、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、-である。R<sup>2</sup>の加水分解可能な基として、ハロゲン、-OR<sup>3</sup>、-OCOR<sup>3</sup>、-OC(R<sup>3</sup>)=C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、-ON=C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>、-ON=CR<sup>3</sup>が好ましい（ただし、R<sup>3</sup>は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、R<sup>4</sup>は水素または低級脂肪族炭化水素基、R<sup>5</sup>は炭素数3~6の二価の脂肪族炭化水素基である。）。さらに好ましくは、塩素、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、H<sub>2</sub>である。R<sup>2</sup>は水素または不活性な一価の有機基であるが、好ましくは、炭素数1~4の一価の炭化水素基である。a、b、c、dは0~200の整数であるが、好ましくは1~50であり、eは0または1である。mおよびnは0~2の整数であるが、好ましくは0である。pは1以上の整数であり、好ましくは1~10の整数である。

【0016】また分子量は5×10<sup>2</sup>~1×10<sup>5</sup>であるが、好ましくは5×10<sup>2</sup>~1×10<sup>4</sup>である。

【0017】また、上記一般式 化3で示される含フッ素シラン化合物の好ましい構造のものとして、下記一般式 化4で示されるものが挙げられる。

【化4】



（式中、Yは水素または低級アルキル基、R<sup>1</sup>は加水分解可能な基、pは1以上の整数を、qは1~50の整数

を、mは0~2の整数を表す。）

【0018】これらの含フッ素シラン化合物は市販のパ

フルオロポリエーテルをシラン処理することによって得ることができる。例えば、特開平 1-294709 号公報に開示のあるごとくである。

【0019】含フッ素シラン化合物の層はレンズ基材の表面に直接、ハードコート層の表面または反射防止膜の表面に形成される。含フッ素シラン化合物層を形成させるには、ハードコート層の形成の際の原料塗布と同様な塗布方法によればよい。すなわち、スピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装等が用いられる。なお、塗布する際には溶剤で希釈する方が塗布しやすい。その溶剤としては、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0020】また、含フッ素シラン化合物層は前述した方法以外に真空蒸着法により設けることもできる。その際には原料化合物は高濃度、または希釈溶剤なしに使用することができる。

【0021】含フッ素シラン化合物層の厚さは特に限定されるものではないが、0.001~0.5 μm、好ましくは 0.001~0.03 μm である。0.001 μm より薄いと防汚効果が乏しくなり、0.5 μm より厚くなると表面がべたつくので好ましくない。また防汚層を反射防止膜表面に設けた場合には、防汚層の厚さが 0.03 μm より厚くなると反射防止効果が低下するため好ましくない。

【0022】

【発明の効果】本発明のレンズは、汚染防止性が高く、その効果が持続し、しかも汚染物の除去が容易である。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例において各種の物性の評価試験方法は以下の通りである。

(1) 水に対する接触角；接触角計 (CA-A 型：協和界面科学 (株)) を使用し、室温下で直径 1.0 mm の水滴を針先につくり、これを基材の表面に触れさせて液滴を作った。このときに生ずる液滴と面との角度を測定し接触角とした。

(2) 耐久性；セルロース製不織布 (ベンコット：旭化成) により、基材の表面を 20 往復拭き取った後に、前述した方法で水に対する接触角を測定することで耐久性試験を行った。

(3) 指紋の付着性；基材表面に右手親指を三秒間押しつけて、指紋を付着させて、そのつき易さあるいは目立ち易さを目視判定した。判定基準は次の通りとした。

○：指紋の付着が少なく、付いた指紋が目立たない。

×：指紋の付着が明確に認識できる。

(4) 指紋の拭き取り性；付着した指紋をセルロース製不織布で拭き取り、指紋のとれ易さを目視判定した。判

定基準は以下の通りとした。

—○：指紋を完全に拭き取ることができる。—

△：指紋の拭き取り跡が残る。

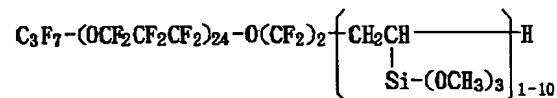
×：指紋の拭き取り跡が広がり、除去することが困難である。

【0024】実施例 1

下式 化 5 で示される含フッ素シラン化合物 (分子量：約 5000、ダイキン工業 (株) 製) をパーフルオロヘキサンで希釈して濃度が 2.0 g/L の溶液とした。

【0025】

【化 5】



ガラス製のレンズをこの溶液に浸漬し、15 cm/分の速度で引き上げて塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、含フッ素シラン化合物の層が付与されたガラスレンズを得た。各種物性を評価した結果を表 1 に示した。

【0026】実施例 2

ガラスレンズの表面に特開昭 56-113101 号公報の実施例に準じて、真空蒸着装置 ((株) シンクロン製；BMC-700) を用い、二酸化珪素、酸化チタン、二酸化珪素、酸化チタン、二酸化珪素の順序で 5 層の薄膜を形成し、反射防止膜を形成させた。このガラスレンズを用いて実施例 1 と同様にして、含フッ素シラン化合物の層を形成したガラスレンズを得た。各種物性を評価した結果を表 1 に示した。

【0027】実施例 3

ポリカーボネート樹脂製のレンズにプライマー液 CP1108 (日本エーアールシー (株) 製) を浸漬塗布し 1 時間室温で乾燥させた後、ハードコート液クリスタルコート C-220 (日本エーアールシー (株) 製) を浸漬塗布した。室温で 1 時間乾燥させた後 110℃ で 1 時間加熱硬化させた。得られた表面硬化ポリカーボネート樹脂製レンズを用いて実施例 1 と同様にして、含フッ素シラン化合物の層を形成したガラスレンズを得た。各種物性を評価した結果を表 1 に示した。

【0028】実施例 4

実施例 3 と同様にして作成した表面硬化ポリカーボネート樹脂製レンズの表面に実施例 2 と同様の方法で反射防止膜を形成させた。さらにこのレンズを用いて実施例 1 と同様にして、含フッ素シラン化合物の層を形成したガラスレンズを得た。各種物性を評価した結果を表 1 に示した。

【0029】実施例 5

ポリメチルメタクリレート樹脂製レンズの表面に、固形分が 30% となるようにトルエンで希釈したウレタンアクリレート系ハードコート剤 (ユニディック 17-80

6:大日本インキ化学工業(株))を浸漬塗布し、室温で3.0分間乾燥した後に、12.0.Wのメタルハライドランプ(アイグラフィックス社製UB0451)を20cmの距離から10秒間照射することにより硬化膜を形成させた。この硬化膜上に実施例2と同様の方法で反射防止膜を形成させた。さらにこのレンズを用いて実施例1と同様にして、含フッ素シラン化合物の層を形成したガラスレンズを得た。各種物性を評価した結果を表1に示した。

#### 【0030】比較例1

実施例1において、含フッ素シラン化合物の層を形成せずに、ガラスレンズをそのまま評価した。各種物性を評価した結果を表1に示した。

#### 【0031】比較例2

実施例3の表面硬化ポリカーボネート樹脂製レンズを、含フッ素シラン化合物の層を形成せずに評価した。各種物性を評価した結果を表1に示した。

#### 【0032】比較例3

実施例5の反射防止ポリメチルメタクリレート樹脂製レンズを、含フッ素シラン化合物の層を形成せずに評価した。各種物性を評価した結果を表1に示した。

#### 【0033】比較例4

\*  $C_6F_5, C_6H_5Si(OCH_3)_3$ をイソプロピルアルコールで希釈し、2.0g/Lの溶液を調整し、その溶液1.0.0部に対し0.1規定の塩酸水溶液を3部添加したものを処理液とした。含フッ素シラン化合物の層を形成する前の実施例1と同じガラスレンズにこの処理液を浸漬塗布し、室温で1時間乾燥後110℃で1時間加熱硬化させ、含フッ素シラン化合物の層を形成させたガラスレンズを得た。各種物性を評価した結果を表1に示した。

#### 【0034】比較例5

10 含フッ素シラン化合物の層を形成する前の実施例3と同じ表面硬化ポリカーボネート樹脂製レンズを、比較例4と同様の方法で含フッ素シラン化合物の層を形成させたレンズを得た。各種物性を評価した結果を表1に示した。

#### 【0035】比較例6

含フッ素シラン化合物の層を形成する前の実施例5と同じ反射防止ポリメチルメタクリレート樹脂製レンズを、比較例4と同様の方法で含フッ素シラン化合物の層を形成させたレンズを得た。各種物性を評価した結果を表1に示した。

#### 【0036】

\* 【表1】

		接触角 (°)	耐久性 (°)	指紋 付着性	指紋拭き 取り性
実 施 例	1	112	111	○	○
	2	111	111	○	○
	3	109	109	○	○
	4	112	111	○	○
	5	112	112	○	○
比 較 例	1	35	37	×	△
	2	65	69	×	△
	3	32	38	×	×
	4	110	108	×	△
	5	108	105	×	△
	6	110	109	×	△